

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160205

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

B22F 1/02
H01F 1/053
H01F 1/06

(21)Application number : 10-338297

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : HAYASHI MASAKI
ICHINOMIYA TAKAHARU

(54) RARE EARTH-BASE MAGNETIC POWDER AND ITS SURFACE TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve oxidation resistance without degrading magnetic characteristics by uniformly adhering the particulate silica obtained, by hydrolysis of alkyl silicate to the particle surfaces of powder.

SOLUTION: An alkyl silicate to be used is expressed by $\text{Si}(\text{OR})_2\text{n}+2$. R denotes an alkyl group and is more particularly preferably an ethyl group; n is a range from 1 to 10. The silica film is preferably formed by mixing the alkyl silicate with the magnetic powder and heating the mixture in an inert atmosphere. The amount, of the alkyl silicate to be added is preferably specified to 1 to 5 pts.wt. per 100 pts.wt. magnetic powder. When water is added to the mixture before the mixture is heated after this addition, the hydrolysis of the alkyl silicate is accelerated. The amount of the water to be added is preferably 0.1 to 3 times the theoretical value necessary for forming silica. The heating in the inert atmosphere is preferably executed at 60 to 250° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-160205
(P2000-160205A)

(43)公開日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
B 2 2 F	1/02	B 2 2 F 1/02	E 4 K 0 1 8
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F 1/04	A 5 E 0 4 0
	1/06	1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-338297

(22)出願日 平成10年11月30日(1998.11.30)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 林 正樹

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 一ノ宮敬治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BC09 BC29 BC35

BD01

5E040 AA04 AA19 BC01 CA01 HB11

HB14 NN05 NN18

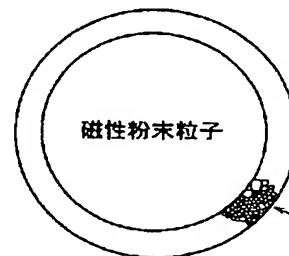
(54)【発明の名称】 希土類系磁性粉末およびその表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 希土類磁性粉末の耐酸化性を改良すると同時に、耐酸化性を改良しても磁気特性を低下しない高品質な希土類系磁性粉末を得ることを目的とする。

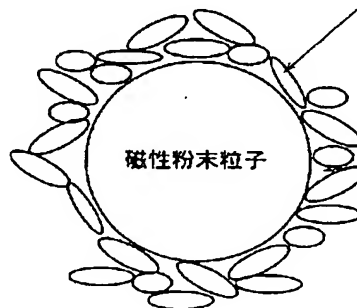
【構成】 組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の表面にシリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末にアルキルシリケートを混合した後、不活性雰囲気中の加熱を行うことを特徴とする希土類系磁性粉末の表面処理を行う。

(A)



シリカ

(B)



隙間

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類系磁性粉末の粒子表面に、アルキルシリケートが加水分解して得られる微粒子シリカが均一に付着していることを特徴とする希土類系磁性粉末。

【請求項2】 組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の表面にシリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末にアルキルシリケートを混合した後、不活性雰囲気中の加熱を行うことを特徴とする希土類系磁性粉末の表面処理法。

【請求項3】 希土類磁性粉末にアルキルシリケートを混合した後、不活性雰囲気中の加熱を行う前に水を添加することを特徴とする請求項2に記載の希土類磁性粉末の表面処理法。

【請求項4】 前記アルキルシリケートは、組成式が次式で表されるエチルシリケートであり、その混合量は、該希土類磁性粉末100重量部に対し、1～5重量部であることを特徴とする請求項2乃至3に記載の希土類系磁性粉末の表面処理法。

$\text{Si}n\text{O}(n-1)(\text{OC}_2\text{H}_5)(2n+2)$

但し、 $1 \leq n \leq 10$

【請求項5】 前記不活性雰囲気中の加熱は、 $60^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で減圧状態で行うことを特徴とする請求項2乃至4に記載の希土類系磁性粉末の表面処理法。

【請求項6】 前記磁性粉末にアルキルシリケートを混合する前に、水を添加し減圧状態で加熱する工程を備えることを特徴とする請求項2乃至5に記載の希土類系磁性粉末の表面処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は希土類系磁性粉末の粒子表面に緻密で均一なシリカ被膜を形成することにより耐酸化性を改良する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、高磁気特性を有する希土類磁石は、磁石の小型化、小片化を可能にし、それを組み込んだ通信機器、情報処理機器といったエレクトロニクス製品の小型化に欠くことのできない材料となっている。特に、希土類ボンド磁石は優れた形状加工性を有し、薄肉微小への成形が可能であることからその使用量は益々増加の一途をたどっている。

【0003】 代表的な希土類ボンド磁石には、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系の磁性材料を使用し、これらはそれぞれ高い磁気特性を有している。ところが、これら希土類磁石は希土類元素を構成成分に含み、希土類元素は酸化されやすい元素であることから、基本的にそれを組成に含んだ希土類磁石は酸化されやすい。従って、実用性のある希土類ボンド磁石を得るためには、基本的には耐酸化性を克服しなければならない。

【0004】 このような希土類磁石に対して、特開平3-280404号公報には焼結磁石あるいはボンド磁石の表面に、テトラエトキシシランを用いたゾルゲル法によるシリカガラスを析出させる方法が開示されている。しかし、磁石成形品の表面にこのような特殊な被覆を行うことは、製造工程の複雑化及び製造コストの増大を招き得策ではない。これに対し特開昭62-152107号公報には、希土類磁性粉末そのものの粒子表面に、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩により被覆する方法が、また、特開平2-265222号公報には、希土類磁性粉末の粒子表面に亜鉛金属およびシリカ粉を機械的に付着する方法が開示されている。

【0005】 しかし、これらの方法により優れた耐酸化性を得るには粒子表面の被膜を厚くしなければならず、磁性粉末の本来の磁気特性を大幅に低下させてしまう。つまり、これらの技術では、耐酸化性と磁気特性がトレード・オフの関係となり、その点で十分に満足のものではない。

【0006】 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性材料の中でも、特に、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性材料は保磁力発現機構がニュークリエーションであり、他の2つのボンド磁石に比べて小粒径でより高い磁気特性を発現する特徴をもつ。従って、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系ボンド磁石は、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系、あるいは他の $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系より、優れた成形加工性、薄肉微小成形の可能性を有する高性能ボンド磁石に成りうると期待できる。しかし、小粒径のため、他の希土類磁性材料に比べて比表面積の増加が大きくなり酸化を招きやすくなるという問題をもつ。

【0007】 さらに、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性材料の場合、耐酸化性を重視して表面処理を行っても、その耐酸化性は十分に向上しない。それはこの材料は基本的に窒化物粒子であり、粒子表面はイオン結合性のあまり高くない窒素原子が多く存在し、その結果、被膜成分との親和性が高くなく、被膜にクラックやピンホールができやすい。そのため、そのクラックやピンホール部分を核として磁性粉末の酸化部分が急速に拡散し、磁気特性が低下してしまうという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は上述した問題を解決することを目的として成され、希土類磁性粉末の耐酸化性を改良すると同時に、耐酸化性を改良しても磁気特性を低下しない高品質な希土類系磁性粉末を得ることを目的としている。

【0009】 特に、粒径の小さな $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性材料に適用しても、クラック、ピンホール等の発生のない高品質の被膜を形成でき、その結果、得られる $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁性材料を使用することにより高磁気特性で、しかも優れた成形加工性、薄肉微小成形を可能にする高性能ボンド磁石を得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した課題を解決するためには、希土類磁性粉末の粒子表面に、耐酸化作用のある被覆物を従来の方法よりもさらに均一に被覆することで解決できると考え、種々の被覆材料について鋭意検討したところ、エチルシリケートに代表されるアルキルシリケート（ケイ酸エステル化合物）を加水分解したときに得られるシリカを不活性雰囲気中で反応させると希土類磁石の粒子表面に微粒子シリカによる被覆が行われることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の希土類系磁性粉末は、希土類磁性粉末の粒子表面にアルキルシリケートが加水分解して得られる微粒子シリカが均一に付着していることを特徴とする。また、希土類磁石には、特にSm-F e-N系合金粉末が好ましく使用できる。

【0012】本発明の希土類磁性粉末は、組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の表面にシリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末にアルキルシリケートを混合した後、不活性雰囲気中の加熱を行うことを特徴とする。

【0013】また、希土類磁性粉末にアルキルシリケートを混合した後、不活性雰囲気中の加熱を行う前に水を添加することことが好ましい。

【0014】本発明で使用するアルキルシリケートは、組成式が次式で表されるエチルシリケートであり、その混合量は、該希土類磁性粉末100重量部に対し、1～5重量部であることが好ましい。

$$\text{Si}n\text{O}(n-1)(\text{OC}_2\text{H}_5)(2n+2)$$

但し、 $1 \leq n \leq 10$

【0015】前記不活性雰囲気中の加熱は、60℃～250℃の温度範囲で減圧状態で行うことが好ましい。

【0016】本発明において、磁性粉末にアルキルシリケートを混合する前に、水を添加し減圧状態で加熱する工程を備えることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の希土類磁性粉末は、組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の表面に、シリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末にアルキルシリケートを混合して、不活性雰囲気中で加熱することを中心とする。本発明の方法に従うことで、希土類磁性粉末の粒子表面に微粒子シリカを緻密にしかも均一に被覆することができ、その結果、耐酸化性改善に効果を発揮する。

【0018】本発明に使用するアルキルシリケートは、次のような一般式で示されるケイ酸エステルである。 $\text{Si}n\text{O}(n-1)(\text{OR})(2n+2)$ 、ここでRはアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が使用できる。アルキル基は、特にコストが安価なこと、また、毒性がなく取り扱いが簡単なことからエチル基を使

用したエチルシリケートが好ましく使用できる。また、nの値はアルキルシリケートの分子量に関係し、 $n=1 \sim 10$ の範囲のものが好ましく使用できる。nが10よりも大きくなると、緻密なシリカは得られにくくなる。

【0019】nの値がそれぞれ1、2、5、10、及び30であるエチルシリケートを使用し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末に表面に本発明の方法に従いシリカを被覆したサンプルを加速的熱劣化を行い、その劣化前及び劣化後の磁気特性（磁化、保磁力）を測定する耐酸化試験を行い結果を表1にまとめた。

【0020】

【表1】

実施例	n	強制熱劣化前		強制熱劣化後	
		磁化(kG)	保磁力(kOe)	磁化(kG)	保磁力(kOe)
実施例2	1	13.6	12.6	13.5	10.6
実施例3	5	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例4	10	13.4	12.5	13.2	10
実施例33	30	12.5	12.5	9.1	7

【0021】この表に示すように、エチルシリケートはnの値が小さなものが耐酸化性が向上している。すなわち、分子量の小さい方が耐酸化性が良い。実際、nの値は1～10が特に好ましい。この範囲のエチルシリケートを用いれば、粒子表面を均一に被覆することができ、緻密なシリカ被膜を形成させることができる。ここで、加速熱劣化は、測定試料の磁性粉末0.5gを耐熱性容器に入れ、大気中200℃で1時間加熱することで行った。

【0022】nが11以上の、分子量の大きなエチルシリケートを用いた場合、エチルシリケートはゾル状のコロイド粒子となり、図1(B)に示すようなエチルシリケート間での立体障害が起こり、磁性粉末粒子とエチルシリケートが接触していない部分、隙間ができる。この隙間が後の加熱処理後にも残り、外部から水分や酸素が侵入し、磁性粉末は酸化される。

【0023】nが10以下の分子量の小さいエチルシリケートを被覆させてからシリカ膜を形成させれば、図1(A)に示すようにこの隙間ができず、緻密なシリカ膜が形成され、しかも少ないエチルシリケート添加量で耐酸化性が向上する。そのため、磁化の低下が少なくなる。これら(A)及び(B)は典型的な例を模式的に説明したものである。

【0024】磁性材料の粒子表面にエチルシリケートを緻密に被覆するには、上述したようなエチルシリケートの立体障害の問題以外に、磁性粉末の粒子表面が、エチルシリケートと親和性が高いことが必要である。すなわち、緻密で密着性の高いシリカ被覆を形成するためには、エチルシリケートが加水分解によってシリカを析出する以前に、エチルシリケートが磁性粉末粒子と良く濡れることが必要とされる。そのような濡れ性の改良について、鋭意検討した結果、磁性材料に少量の水を添加して乾燥することで、表面状態が改質されることを見いだ

した。

【0025】この水の添加は、少量の水が磁性粉末にできるだけ行き渡るように十分に混合し、そして十分に乾燥を行うことが必要がある。それは、基本的に希土類磁性粉末は、水により酸化されやすく、磁気特性を容易に低下してしまうからである。従って、少量の水を全体に均一に混合し、また、残留水分が残らないようにするこ*

*とが重要である。表2にSm₂Fe₁₇N₃系磁性粉末300gに対し、水の添加量に対する給油量、耐酸化試験(加速熱劣化前後)の磁化、保磁力の関係を関係を示した。

【0026】

【表2】

	水添加量 (g/300g)	給油量 (ml/100g)	強制熱劣化前		強制熱劣化後	
			磁化(kG)	保磁力(kOe)	磁化(kG)	保磁力(kOe)
実施例14	0.10	10	13.5	12.5	13.4	10.2
実施例15	0.15	13	13.5	12.5	13.5	10.3
実施例16	0.60	10	13.5	12.5	13.4	10.4
実施例17	3.00	10	13.5	12.5	13.4	10.4
実施例18	4.50	9	13.5	12.5	13.4	10.4
実施例39	0.00	21	13.5	12.5	12.8	9.5

【0027】表2より、水を添加しなかった実施例39は給油量が最も多く、水の添加量の増加と共に給油量は減少している。給油量は、濡れ性に大きく依存し、一般に対象の溶媒に対する濡れ性は、その溶媒を用いた給油量が少ない方が、その溶媒に濡れやすいといえる。従って、この発明において給油量の測定は、煮あまに油の代わりにエチルシリケート(n=5)を使用する以外JISK5101-1991に準拠した次のよう方法で測定した。

【0028】平滑なガラス板の上に希土類磁性粉末を5g載せて、その上にピュレットからエチルシリケートを徐々に滴下し、その都度ヘラで十分に練り合わせ、全体が急激に軟らかくなる直前を終点とし、そのときのエチルシリケートの滴下量を給油量とした。

【0029】従来、水の存在はSm-Fe-N系磁性粉末のように粒径の小さい磁性粉末は特に酸化されやすく、水を添加あるいは混合した後の乾燥は磁気特性を低下させるだけであると考えられその必要性は全くなかった。しかし、本発明においてエチルシリケートの効果を最大限に引き出すために、水を分散させて予備乾燥することで濡れ性を向上し、耐酸化性を飛躍的に向上させる※

※ことができる。

【0030】そのメカニズムは次のように推定している。磁性材料と水を接触させ上記した予備乾燥を行うことで、磁性粉末粒子表面の水酸基が増加し、それに伴って吸着水も増加する。本来親油性の強いSm-Fe-N系磁性粉末は、水酸基が増加することで親水性が増加する。その結果、エチルシリケートとの濡れ性が改善される。また、この予備乾燥を行った磁性粉末は、後工程で解砕粉砕を行っても、濡れ性の効果は持続するので、解砕粉砕した磁性粉末を用いてシリカ被膜を形成させることも可能である。

【0031】予備乾燥温度が40℃、50℃、100℃、30℃、及び150℃の場合について、給油量、耐酸化性の試験の結果を表3にまとめた。これらは平均粒径が10μmのSm₂Fe₁₇N₃系の磁性粉末300gに対し、0.6gの純水を噴霧し、窒素ガス中30秒間混合し減圧状態で、それぞれの温度で30分間予備乾燥した場合である。

【0032】

【表3】

	予備乾燥 温度(℃)	給油量 (ml/100g)	強制熱劣化前		強制熱劣化後	
			磁化(kG)	保磁力(kOe)	磁化(kG)	保磁力(kOe)
実施例19	40	10	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例20	50	10	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例21	100	11	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例31	30	9	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例32	150	14	13.5	12.5	13.0	8.0

【0033】表3より、30℃～100℃の乾燥温度で予備乾燥させることにより、濡れ性は改善され、しかも磁気特性の低下はない。

【0034】表4に、磁性材料として平均粒径10μmのSm₂Fe₁₇N₃系を選び、アルキルシリケートとして、エチルシリケート(n=5)を選択した場合の、希土類磁性粉末100重量部に対するエチルシリケートの

添加量と、耐酸化性試験の前後の磁気特性の結果をまとめた。エチルシリケートの添加は、ミキサ中で噴霧して窒素ガス中1分間混合し、磁性粉末を減圧状態230℃で30分間乾燥することで行った。

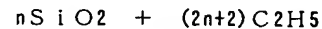
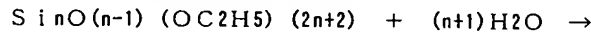
【0035】

【表4】

	エチルシリケート 添加量(重量部)	強制熱劣化前		強制熱劣化後	
		磁化(kG)	保磁力(kOe)	磁化(kG)	保磁力(kOe)
実施例5	1.0	13.7	12.6	13.6	10.0
実施例6	2.5	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例7	5.0	13.2	12.5	12.9	10.7
実施例34	7.5	10.5	12.5	10.1	11.0

【0036】表4よりエチルシリケートの添加量は、磁性材料に対し1～5重量部の範囲が磁気特性の低下が少なく、優れた耐酸化性を示し好ましい。

【0037】上述したように、磁性材料の前処理剤として、エチルシリケートを添加する前に水を添加して乾燥したのに対し、エチルシリケートを磁性材料に添加した*



【0039】この水は、空气中、あるいは磁性材料粉末が僅かに不純物として含水している程度の量でも反応を起こすことができる。しかし、さらにこの反応の平衡をさらに生成系に移動するためには、後から水を添加することが効果がある。水の添加量は、水の蒸発もあって、エチルシリケートがシリカを形成させるのに必要な理論値の0.1～3倍である。水は希土類系磁性粉末に対し非常に活性であるが、この範囲の水を添加しても、エチルシリケートの反応に消費されるので、磁性粉末の酸化は起こらない。しかし、水の添加量が、理論量の5倍以上になると磁性粉末の酸化も起こってしまい、磁気特性は低下する。

【0040】意図的に水の添加をしない場合、添加したエチルシリケートから析出してそれが磁性粉末の粒子表面に被覆する割合は40%程度であり、それ以外は乾燥時にエチルシリケートとして蒸発してロスする。これに対し、水を理論量添加した場合、シリカの被覆量は理論量の80%程度となる。シリカの被覆の効率を考えると、水は多い方が良いが、あまり多くなると上述したよ※

*後、水を添加すると、エチルシリケートの加水分解反応がより促進される。本来、エチルシリケートの加水分解は次式に従って加水分解し、得られたシリカを磁性材料の上に被覆している。

【0038】

※うに磁性粉末の酸化の問題が起こるため、理論量の5倍までしておくことが必要となる。

【0041】磁性粉末にアルキルシリケートを一様に分散して添加するには、減圧下で磁性粉末をアルキルシリケートに浸漬する浸漬法、混合機中で磁性粉末を混合しながらに所定量のアルキルシリケートを噴霧する方法、アルキルシリケートを磁性粉末に滴下により添加した後ミキサで混合する方法等が適用できる。磁性粉末を十分流動させることができる能力があれば、ミキサの種類は特に問わない。また、混合は磁性粉末の酸化を防ぐためには不活性雰囲気中で行う。水の添加分散は、アルキルシリケートと同時に添加すると、アルキルシリケートが反応してゾルを形成したりゲル化する。そのため、エチルシリケートの磁性粉末への分散を妨げることになる。

【0042】シリカ被膜形成の時の加熱温度と加速熱劣化による耐酸化試験の結果を表5に示す。

【0043】

【表5】

	加熱処理 温度(℃)	強制熱劣化前		強制熱劣化後	
		磁化(kG)	保磁力(kOe)	磁化(kG)	保磁力(kOe)
実施例10	60	13.6	12.6	13.2	10.0
実施例11	100	13.6	12.5	13.3	10.1
実施例12	200	13.5	12.5	13.4	10.5
実施例13	250	13.4	12.1	13.2	10.0
実施例37	50	13.6	12.6	13.0	9.5
実施例38	300	13.0	12.0	10.0	7.0

【0044】表5より、加速熱劣化の後の磁気特性は反応工程の加熱温度に依存し、60～250℃の範囲でかなりの効果を発揮している。特に、230℃が磁化、保磁力ともに良好である。また、反応時間は0.5～3時間、常温から反応温度まで昇温する時の昇温速度は50～400℃/時間であることが緻密な結晶を得るには良いことが実験により分かった。反応時間がこの範囲よりも短くなると、未反応のエチルシリケートが多く残留する問題があり、逆に、この範囲より長くても得られるシリカの収率及び品質に及ぼす影響は少ないは少なく、むやみに製造に要する時間を長くするだけとなり無意味である。昇温速度は、シリカ被膜の緻密さに関係し、この

範囲より小さいと、シリカ被膜は粗くなり品質が低下する。逆に、昇温速度がこの範囲より遅くなっても、エチルシリケートの飛散量が多くなりシリカ被膜形成の収率が低下する問題がある。

【0045】被覆反応の加熱処理するときの雰囲気は、窒素ガス、希ガスの不活性ガス中、あるいは減圧状態である。これは酸素により酸化するのを防ぐためである。乾燥時に、減圧状態で行うのは、上述したように、エチルシリケートからのシリカの析出反応は、シリカと同時に副成物としてアルコールを生成する。従って、この反応の収率を上げるには、積極的にアルコールを除去することが効果があるからである。

【0046】

【実施例】【実施例1】平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末を 100% エチルシリケート ($n=5$) 溶液に浸漬し、5 分間保持した後磁性粉を取り出した。取り出した磁性粉末を減圧状態、 230°C 、30 分間、加熱処理を行い、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性粉末の表面にシリカ膜を形成させた。

【0047】得られた磁性粉末を最大磁場 20kOe の VSM (振動試料型磁力計) で磁気特性を測定した。このとき、合金粉末微粉をパラフィンワックスと共にサンプルケースに詰め、ドライヤーでパラフィンワックスを溶融させてから 20kOe の配向磁場でその磁化容易軸を揃え、着磁磁場 40kOe でパルス着磁した。また $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 金属間化合物の真密度は $7.66\text{g}/\text{ml}$ とし反磁場補正せずに評価した。試料測定の結果、残留磁化は 13.1kG 、保磁力は 12.5kOe であった。

【0048】この得られた磁性粉末に対して、上述した耐酸化試験を行った結果、残留磁化は 13.1kG 、保磁力は 11.0kOe であった。

【0049】【実施例2~4】【実施例33】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、粉に対して純水を 0.6g (0.2 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 0.5 分間混合した。この場合、ミキサは粉が十分流動するものであれば特に問わない。磁性粉末を取り出し、減圧下 50°C で 30 分間加熱処理 (予備乾燥) した。磁性粉末を次に、エチルシリケート ($n=1$)、エチルシリケート ($n=5$)、エチルシリケート ($n=10$)、及びエチルシリケート ($n=30$) をそれぞれを 7.5g 噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。次に水 1.08g (エチルシリケートの加水分解に必要とされる理論量) を噴霧した後窒素ガス中 *

* 混合した。その後、磁性粉末を取り出し磁性粉末を取り出し、減圧下、 230°C 、30 分間加熱処理して実施例 2~4、及び実施例 33 の磁性粉末を得た。

【0050】【実施例5~7】【実施例34】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、粉に対して純水を 0.6g (0.2 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 0.5 分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧下 50°C で 30 分間加熱処理 (予備乾燥) した。エチルシリケート ($n=5$) を、それぞれ 3g (1.0 重量部)、 7.5g (2.5 重量部)、 15g (5 重量部)、 22.5g (7.5 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。次に水 1.08g (エチルシリケートの加水分解に必要とされる理論量) を噴霧した後窒素ガス中混合した。その後、磁性粉末を取り出し、減圧下 230°C 、30 分間加熱処理して実施例 5~7、及び実施例 34 の磁性粉末を得た。

【0051】【実施例8、9】【実施例35、36】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、粉に対して純水を 0.6g (0.2 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 0.5 分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧下 50°C で 30 分間加熱処理 (予備乾燥) した。エチルシリケート ($n=5$) を 7.5g (2.5 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。次に水をそれぞれ 1.08g (エチルシリケートの加水分解に必要とされる理論量)、 1.62g (理論量の 1.5 倍)、 0g 、及び 3.24g (理論量の 3 倍) を噴霧した後、窒素ガス中混合した。その後、磁性粉末を取り出し、減圧下 230°C で 30 分間加熱処理して実施例 8、9、実施例 35、及び 36 の磁性粉末を得た。耐酸化試験の結果を表 6 に示す。

【0052】

【表6】

	水の添加	強制熱劣化前		強制熱劣化後	
	添加量($\mu\text{g}/300\text{g}$)	磁化(kG)	保磁力(kOe)	磁化(kG)	保磁力(kOe)
実施例8	1.08g(理論量)	13.6	12.5	13.4	10.6
実施例9	1.62g(1.5倍)	13.4	12.4	13.2	10.1
実施例35	0g	13.6	12.5	13.4	10.5
実施例36	3.24g(3.0倍)	12.8	11.5	10.5	7.6

【0053】【実施例10~13】【実施例37、38】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、粉に対して純水を 0.6g (0.2 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 0.5 分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧下 50°C で 30 分間加熱処理 (予備乾燥) した。エチルシリケート ($n=5$) を 7.5g (2.5 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。次に水 1.08g (エチルシリケートの加水分解に必要とされる理論量) を噴霧した後窒素ガス中混合した。その後、磁性粉末を取り出し、減圧下それぞれ、 60°C 、 100°C 、 200°C 、 250°C 、 50°C 、及び 300°C で 30 分間加熱処理して実施例 10~13、実施例 37

及び実施例 38 の磁性粉末を得た。

【0054】【実施例14~18】【実施例39】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、粉末に対して純水を、それぞれ 0.1g 、 0.15g 、 0.60g 、 3.00g 、 4.50g 、及び 0g 噴霧し、窒素ガス中 0.5 分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧下 50°C で 30 分間加熱処理 (予備乾燥) した。次に、エチルシリケート ($n=5$) を 7.5g (2.5 重量部) 噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。次に水 1.08g (エチルシリケートの加水分解に必要とされる理論量) を噴霧した後窒素ガス中混合した。その後、減圧下 230°C で 30 分間加熱処理して実施例 14~18、及び実施例 39 の磁性粉末を得た。

【0055】【実施例19～21】【実施例31、32】

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、粉末に対して 0.2 重量部の純水を 0.6g 噴霧し、窒素ガス中 0.5 分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧状態、乾燥温度をそれぞれ、 40°C 、 50°C 、及び 100°C で 30 分間予備乾燥した。次に、エチルシリケート ($n=5$) を 7.5g (2.5 重量部) を噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。次に水 1.08g (エチルシリケートの加水分解に必要とされる理論量) を噴霧した後窒素ガス中混合した。その後、減圧下 230°C で 30 分間加熱処理して実施例19～21、実施例31及び32の磁性材料を得た。

【0056】【比較例1】通常の方法により得られた平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末について、VSMによる磁気特性測定した結果、残留磁化は 13.8kG 、保磁力は 12.7kOe であった。因みに本発明において、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末については、基本的にこの磁性粉末を原料として使用した。この磁性粉末に対して上述した耐酸化試験を行った結果、残留磁化は 5.0kG 、保磁力は 4.1kOe であった。

【0057】【比較例2】平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末 300g をミキサに投入し、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルトリエトキシシランを 3g 噴霧し、窒素ガス中 1 分間混合した。その後、磁性粉末を取り出し、減圧状態 230°C で 60 分間加熱処理し比較例7の磁性粉末を得た。VSMによる磁気特性測定した結果、残留磁化は 13.0kG 、保磁力は 12.4kOe であった。この磁性粉末に対して上述した耐酸化試験を行った結果、残留磁化は 12.5kG 、保磁力は 6.5kOe であった。

【0058】

【発明の効果】上述したように、本発明を適用した磁性粉末は、特に加速熱劣化後の磁気特性の劣化の程度は極めて小さくなり、そのことから、耐酸化性が大きく改善されていることは理解される。さらに、耐酸化性を客観

的に評価する目的で、示差走査熱分析を適用した測定結果のチャートを図2に示す。

【0059】測定試料は、①は何の表面処理も施していない比較例1の磁性粉末、②は比較例2のシランカップリング剤によりシリカ被膜を被覆した場合、③は実施例6の磁性粉末である。図2は、各々の測定試料 20mg をアルミナの微小な測定セルに充填し、大気中で常温から 500°C まで、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の一定の速度で昇温し、この際の測定試料の燃焼等の化学変化から発生する反応熱を記録計に書かせたものである。

【0060】①は 200°C 付近で先ず発熱反応が現れ、さらに、 400°C 付近でも別の発熱過程が観察され、 450°C を超える辺りからこの発熱反応は激しく起こっている。②は①の場合に比べ、 200°C 付近、 400°C 付近の発熱はかなり低下しているが、やはり 450°C 辺りからの発熱反応は急激に起こっている。これに対し、③の曲線は 200 、 400°C における発熱は他の曲線に比べ極めて低く抑えられ、しかも、①及び②で起こった 450°C 付近の急激な発熱は完全に抑えられ、 510°C を超える辺りまで発熱反応はシフトしている。

【0061】 450°C 辺りから起こる発熱は、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性粉末の結晶の分解であり、これは酸素存在下で誘引される。本発明において、この発熱反応が高温度にシフトしているのは、本発明によるシリカ被膜が緻密に均一に磁性材料を被覆していることで、磁性粉末への酸素の侵入が起こりにくくなっているためといえる。

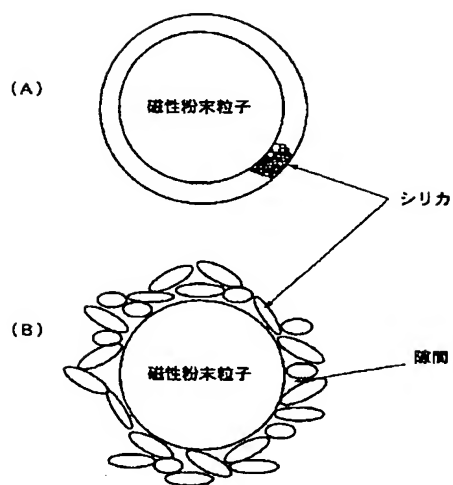
【0062】このようにして得られた本発明の磁性粉末を使用したボンド磁石は、磁気特性に優れ、しかも、ボンド磁石としても優れた耐食性を有する。さらに、減磁の少ない、特に熱による現時の少ない磁石を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に磁性粉末(A)と比較例の磁性粉末(B)の模式拡大図

【図2】磁性粉末の示差走査熱分析結果のチャート図

【図 1】



【図 2】

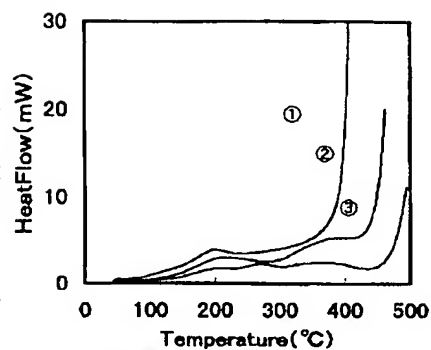


図 各表面処理におけるDSCの変化。

- ① 表面処理なし
- ② シランカップリング剤によるシリカ被膜
- ③ エチルシリケートによるシリカシリカ被膜